

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masachika YOSHINO, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: LIGHT-EMITTING SEMICONDUCTOR POTTING COMPOSITION AND LIGHT-EMITTING SEMICONDUCTOR DEVICE

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:


<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2003-066304	March 12, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
☐ are submitted herewith
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月12日
Date of Application:

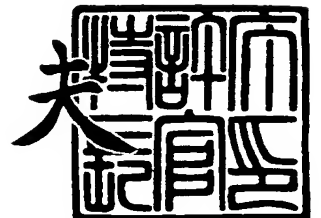
出願番号 特願2003-066304
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-066304]

出願人 信越化学工業株式会社
Applicant(s):

2003年 8月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3069009

【書類名】 特許願

【整理番号】 15075

【提出日】 平成15年 3月12日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01L 33/00
C08L 63/00

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 吉野 正親

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 塩原 利夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成



【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 発光半導体被覆保護材及び発光半導体装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 分子鎖末端にビニル基を有する下記平均組成式 (1)



(式中、Rは一価有機基を表し、その少なくとも5mol%がフェニル基である。
aは1.5～3.0の数である。)

で示されるオルガノポリシロキサン 100重量部、

(B) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子に直結した水素原子を有する下記平均組成式 (2)



(式中、R¹は一価有機基を表す。bは0.7 ≤ b ≤ 2.1であり、cは0.01 ≤ c ≤ 1.0であり、0.8 ≤ b + c ≤ 3の正数である。)

で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン

(A) 成分中のビニル基1個に対して、(B) 成分中のケイ素原子に直結した水素原子が0.7～10個になる量、

(C) 白金族金属系触媒

白金族金属として(A)成分と(B)成分との合計重量の1～1,000ppm、

(D) ケイ素原子結合アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物

0～10重量部

を含有してなり、25℃、589nm(ナトリウムのD線)での屈折率が1.41～1.56であることを特徴とする発光半導体被覆保護材。

【請求項2】 発光半導体素子が、開口部を有するセラミック及び／又はプラスチック筐体内に配置された発光半導体装置で、その筐体内部が請求項1記載の被覆保護材の硬化物で被覆保護された発光半導体装置。

【請求項3】 発光半導体素子が、開口部を有するセラミック及び／又はプラスチック筐体内のリード電極上に配置された発光半導体装置で、その筐体内部が請求項1記載の被覆保護材の硬化物で被覆保護された発光半導体装置。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、発光半導体被覆保護材及びこれを用いて発光半導体素子を被覆してなる発光半導体装置に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

発光ダイオード（LED）等の発光半導体装置には素子がリード電極上に配置され、その周囲を透明樹脂で覆われた砲弾型と称される図3のような発光半導体装置が使用されていたが、近年実装工程の簡略化から図1及び図2に示されるような「表面実装型」と称される発光半導体装置が主流になりつつある。

【0003】

なお、図1～3において、1はガラス繊維強化エポキシ樹脂製筐体、2は発光素子、3、4はリード電極、5はダイボンド材、6は金線、7は被覆保護材である。

【0004】

発光ダイオード（LED）等の発光半導体素子の被覆保護用樹脂組成物としては、その硬化体が透明性を有することが要求されており、一般にビスフェノールA型エポキシ樹脂又は脂環式エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂と酸無水物系硬化剤を用いて得られるものが用いられている（特許文献1：特許第3241338号公報、特許文献2：特開平7-25987号公報参照）。

【0005】

しかし、かかる透明エポキシ樹脂においても、樹脂の吸水率が高いために耐湿耐久性が低い、特に短波長の光に対する光線透過性が低いために耐光耐久性が低い、あるいは光劣化により着色するという欠点を有していた。

【0006】

そのため、SiH基と反応性を有する炭素－炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、及び1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物、ヒドロシリル化触媒からなる光半導体素子の被覆保護用樹脂

組成物も提案されている（特許文献3：特開2002-327126号公報、特許文献4：特開2002-338833号公報参照）。

【0007】

しかし、このような有機化合物は、硬化反応が遅く、長時間の硬化が必要である上、残留応力も大きいため、耐熱性に劣る熱可塑性樹脂や保存安定性に劣る加水分解性基を有する金属化合物を併用しなければならなかった。そのため、高硬度シリコン樹脂を保護被覆用に使用したものが提案されている（特許文献5：特開2002-314139号公報、特許文献6：特開2002-314143号公報参照）。

【0008】

しかし、これらの高硬度シリコン樹脂ではまだ接着性が乏しく、セラミック及び／又はプラスチック筐体内に発光素子が配置され、その筐体内部をシリコン樹脂で充填したケース型の発光半導体装置では、 -40°C ～ 120°C での熱衝撃試験で、シリコン樹脂が筐体のセラミックやプラスチックから剥離してしまう問題点が生じていた。

【0009】

また更に、発光素子に使用されるSiC、GaAs、GaP、GaAsP、GaAlAs、InAlGaP、InGaN、GaN等の各種の化合物半導体の光学結晶の屈折率が高いため、被覆保護樹脂の屈折率がジメチル系シリコン樹脂のように低い場合、被覆樹脂と光学結晶との界面で反射して発光効率が低下する欠点があった。

【0010】

このため、出光率を高めるための手段として反射防止膜をつけるなどの手法が提案されている（特許文献7：特開2001-246236号公報、特許文献8：特開2001-217467号公報参照）。しかし、反射防止膜を作製するためには工程が増え、コスト高になってしまう。

【0011】

【特許文献1】

特許第3241338号公報

【特許文献 2】

特開平 7 - 2 5 9 8 7 号公報

【特許文献 3】

特開 2 0 0 2 - 3 2 7 1 2 6 号公報

【特許文献 4】

特開 2 0 0 2 - 3 3 8 8 3 3 号公報

【特許文献 5】

特開 2 0 0 2 - 3 1 4 1 3 9 号公報

【特許文献 6】

特開 2 0 0 2 - 3 1 4 1 4 3 号公報

【特許文献 7】

特開 2 0 0 1 - 2 4 6 2 3 6 号公報

【特許文献 8】

特開 2 0 0 1 - 2 1 7 4 6 7 号公報

【0 0 1 2】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、内部応力が小さく、かつ接着性に優れ、しかも光透過性に優れた発光半導体被覆保護材及びこれを用いて被覆され、発光効率の高い発光半導体装置を提供することを目的とする。

【0 0 1 3】**【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】**

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、分子鎖末端にビニル基を有するフェニル基含有オルガノポリシロキサンをベースポリマーとし、必要によりケイ素原子結合アルコキシ基含有有機ケイ素化合物を配合した付加反応硬化型シリコン樹脂組成物の硬化物が低応力及び透明性を兼ね備え、接着性も良好であることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0 0 1 4】

従って、本発明は、下記発光半導体被覆保護材及び発光半導体装置を提供する

。

[I] (A) 分子鎖末端にビニル基を有する下記平均組成式 (1)

$$R_a SiO_{(4-a)/2} \quad (1)$$

(式中、Rは一価有機基を表し、その少なくとも5mol%がフェニル基である。
aは1.5～3.0の数である。)

で示されるオルガノポリシロキサン

100重量部、

(B) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子に直結した水素原子を有する下記平均組成式 (2)

$$R^1_b H_c SiO_{\{4-(b+c)\}/2} \quad (2)$$

(式中、 R^1 は一価有機基を表す。bは $0.7 \leq b \leq 2.1$ であり、cは $0.001 \leq c \leq 1.0$ であり、 $0.8 \leq b+c \leq 3$ の正数である。)

で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン

(A) 成分中のビニル基1個に対して、(B) 成分中のケイ素原子に直結した水素原子が0.7～10個になる量、

(C) 白金族金属系触媒

白金族金属として(A)成分と(B)成分との合計重量の1～1,000ppm、

(D) ケイ素原子結合アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物

0～10重量部

を含有してなり、25℃、589nm(ナトリウムのD線)での屈折率が1.41～1.56であることを特徴とする発光半導体被覆保護材。

[II] 発光半導体素子が、開口部を有するセラミック及び／又はプラスチック筐体内に配置された発光半導体装置で、その筐体内部が[I]記載の被覆保護材の硬化物で被覆保護された発光半導体装置。

[III] 発光半導体素子が、開口部を有するセラミック及び／又はプラスチック筐体内のリード電極上に配置された発光半導体装置で、その筐体内部が[I]記載の被覆保護材の硬化物で被覆保護された発光半導体装置。

【0015】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明の発光半導体を被覆保護する被覆保護材(シリコン樹脂組成物)の(

A) 成分は、本発明の被覆保護材の主成分（ベースポリマー）となる成分であり、（C）成分の触媒作用のもと（B）成分により橋かけして硬化する。これは、分子鎖末端、特に各末端にケイ素原子に結合したビニル基を有する下記平均組成式（1）



（式中、Rは一価有機基を表し、その少なくとも5mol%がフェニル基である。aは1.5～3.0の数である。）

で示されるオルガノポリシロキサンである。

【0016】

ここで、Rとしては、炭素数1～10、特に1～8の非置換又は置換一価炭化水素基が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、オクテニル基等のアルケニル基や、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、シアノ基等で置換したもの、例えばクロロメチル基、クロロプロピル基、ブromoエチル基、トリフロロプロピル基等のハロゲン置換アルキル基やシアノエチル基等が挙げられる。

【0017】

この場合、Rのうち少なくとも2個はビニル基であり、分子鎖の末端、特に各末端にそれぞれケイ素原子に結合したビニル基を有するものである。なお、これに加えて、側鎖（即ち、分子鎖途中のケイ素原子に結合する一価有機基Rとして）にもビニル基等のアルケニル基を有していてもよい。ビニル基を含むアルケニル基の含有量は、全有機基R中、0.01～20mol%、特に0.1～10mol%であることが硬化後の被覆保護材の弾性、伸び、物理的強度等の点より好ましい。

【0018】

また、Rのうち、少なくとも5mol%がフェニル基である。フェニル基が5mol%未満である場合、硬化した被覆保護材の耐熱性が悪くなったり低温特性が悪くなり、熱衝撃試験による信頼性の低下を招くため、少なくとも5mol%がフェニル基である必要がある。好ましくは7mol%以上、更に好ましくは10mol%以上がフェニル基であることが好ましい。その上限は特に規定されるものではないが80mol%以下、特には60mol%以下である。

【0019】

このように、本成分の末端には必ずビニル基が存在しており（即ち、(A)成分の少なくとも1個の分子鎖末端のケイ素原子はビニル基を有しており）、ビニル基のほかには、メチル基、フェニル基、又はメチル基とフェニル基の両方が存在していることが好ましい。即ち、本発明のシリコーン樹脂組成物は、このオルガノポリシロキサンの末端ビニル基で架橋するものであるが、フェニル基、ビニル基以外の一価有機基は上記したものの中でメチル基が耐熱性やコスト面で好ましい。

【0020】

aは1.5～3.0の正数であり、本成分は鎖状、分岐鎖状、三次元網状のいずれであってもよいが、通常は、主鎖がジオルガノシロキサン単位 ($R_2SiO_2/2$) の繰り返しからなり、分子鎖両末端がトリオルガノシロキシ基 ($R_3SiO_1/2$) で封鎖された、基本的に直鎖状のジオルガノポリシロキサンであることが好ましい。aは好ましくは1.8～2.2の数であり、更に好ましくは1.95～2.05の数である。

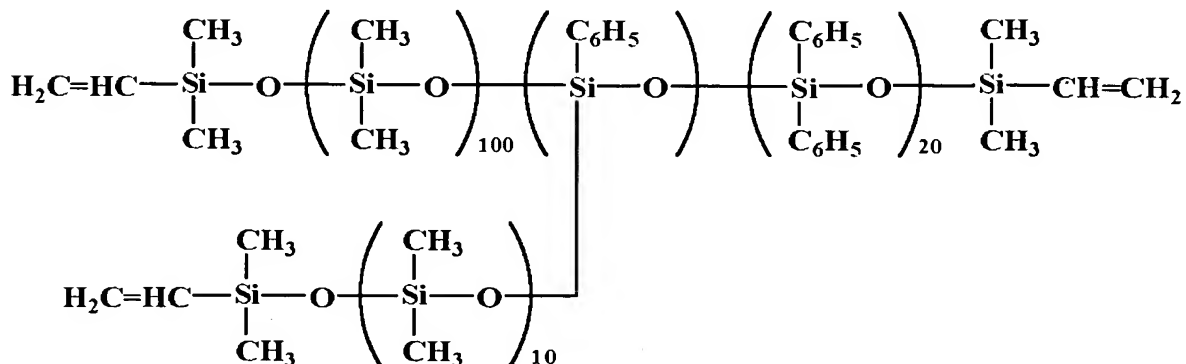
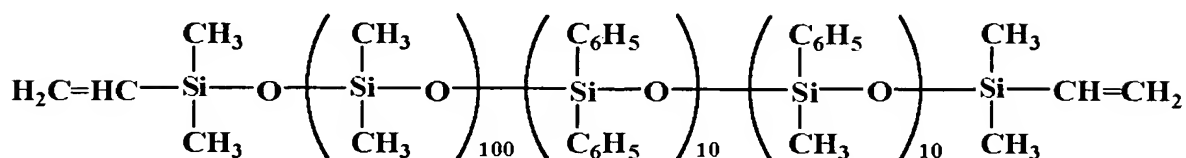
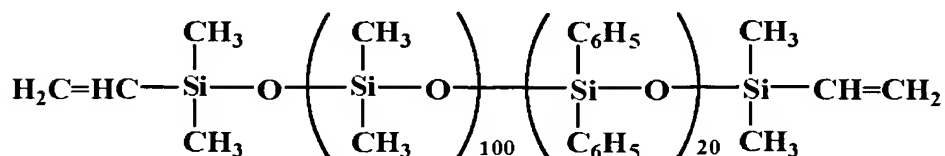
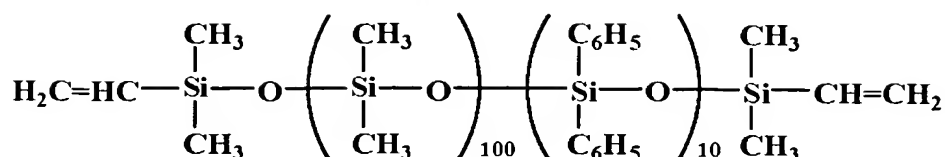
【0021】

このオルガノポリシロキサンの粘度は、作業性の面から23℃において0.1～20Pa・s、特に0.5～10Pa・s程度の範囲であることが好ましい。0.1Pa・s未満では流動し易いため、成形バリなどが多くなる場合があり、20Pa・sを超えると必要成分混合時に混入した空気の泡が抜け難い場合が生じる。

【0022】

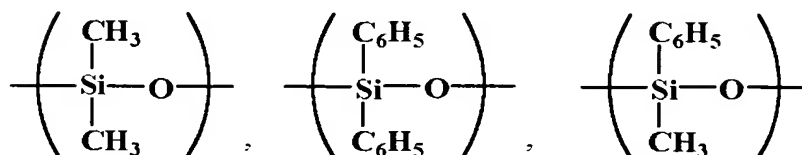
(A)成分の具体例としては、下記に示すものなどが例示される。

【化1】



(なお、上記各式において、

【化2】



等の繰り返し単位の配列はランダムであり、また繰り返し単位の数の合計は上記粘度範囲を満足するように任意の自然数とすることができる。)

【0023】

(B) 成分は (C) 成分の触媒存在下に、(A) 成分と付加反応により架橋して硬化物を形成するため必須とされる成分であり、1分子中に少なくとも2個、好ましくは3個以上の、ケイ素原子に直結した水素原子を有する下記平均組成式

(2)



(式中、 R^1 は一価有機基を表す。 b は0.7 $\leq b \leq 2.1$ であり、 c は0.01 $\leq c \leq 1.0$ であり、0.8 $\leq b+c \leq 3$ の正数である。)

で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンである。

【0024】

R^1 の有機基としては、炭素数1~10、特に1~8の非置換又は置換一価炭化水素基で、上記式(1)のRと同様の基を挙げることができるが、好ましくは脂肪族不飽和結合を有さないものがよく、特にメチル基、フェニル基がより好ましい。

b 、 c は上記の通りの正数であるが、好ましくは0.9 $\leq b \leq 2$ 、0.01 $\leq c \leq 2$ 、1 $\leq b+c \leq 2.6$ である。

【0025】

上記オルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位とからなる共重合体、 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位と $(C_6H_5)SiO_{3/2}$ 単位とからなる共重合体などが挙げられる。

【0026】

このオルガノハイドロジェンポリシロキサンの分子構造は、直鎖状、環状、分岐状、三次元網状構造のいずれであってもよいが、1分子中のケイ素原子の数(又は重合度)は3~1,000、特に3~300程度のものを使用することがで

きる。また、本成分の粘度は23℃で0.1~5,000 mPa・sであることが好ましい。0.1 mPa・s未満では加熱硬化時に揮散し易く、5,000 mPa・sを超えると被覆作業性が低下するおそれがある。なお、本成分中のケイ素原子直結水素原子(SiH基)は1分子中に少なくとも2個、好ましくは3個以上あればよいが、あまり多すぎると硬化物が脆くなりすぎるので、上限としては、好ましくは50個以下、更に好ましくは30個以下である。

【0027】

本成分の配合割合としては、(A)成分のビニル基1個に対して、本成分中のケイ素原子に直結した水素原子が0.7~10個になる量とされる。0.7個未満では硬化が甘くなり、10個を超えると硬化物が脆くなりすぎるからである。好ましくは0.8~5個である。

【0028】

(C)成分の白金族金属系触媒は、(A)成分のビニル基と(B)成分のケイ素原子直結水素原子とを付加反応させるためのものであり、本成分の作用により本発明の組成物は硬化させることができる。これには微粒子状白金、炭素粉末担体に吸着させた微粒子状白金、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸のオレフィン錯体、塩化白金酸とビニルシロキサンとの配位化合物、白金黒などの白金系触媒、パラジウム触媒、ロジウム触媒などが例示される。その使用量としては、(A)成分と(B)成分の合計重量に対し、白金族金属として1~1,000 ppmである。1 ppm未満では硬化速度が遅く、1,000 ppmを超えると全成分を混合したときの作業可能時間が短くなる上、不経済であるためである。好ましくは5~500 ppmである。

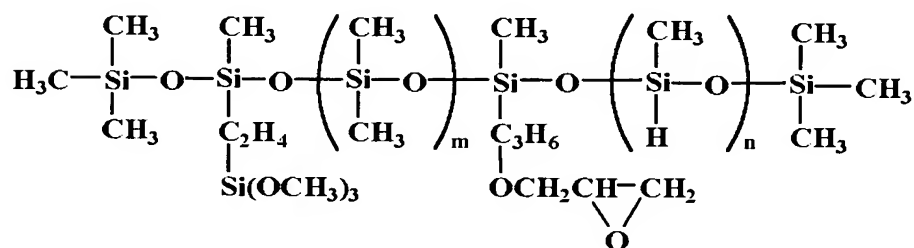
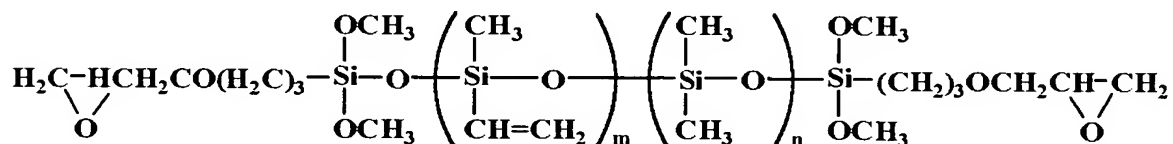
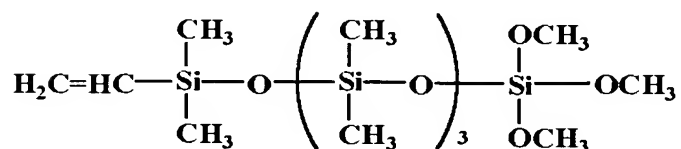
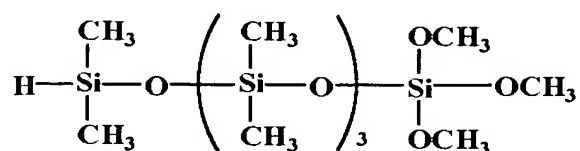
【0029】

(D)成分は本発明のシリコーン樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の接着性を向上させるための成分であり、ケイ素原子結合アルコキシ基を有するオルガノシラン、オルガノポリシロキサン等の有機ケイ素化合物である。このような(D)成分の有機ケイ素化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリ

メトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン化合物及び下記式で示される、通常、ケイ素原子数4～30、特に4～20程度の、直鎖状又は環状構造のシロキサン化合物（オルガノシロキサンオリゴマー）が挙げられる。

【0030】

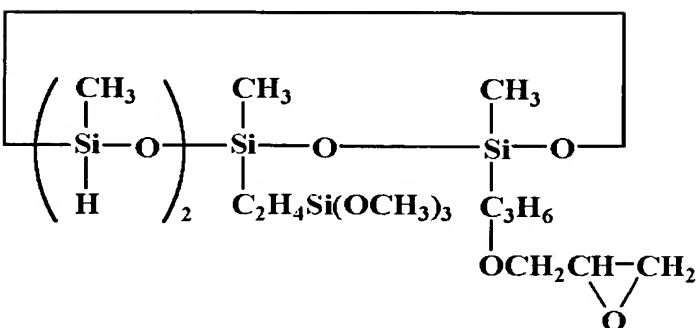
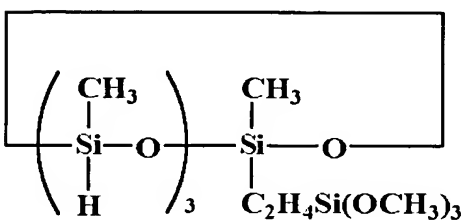
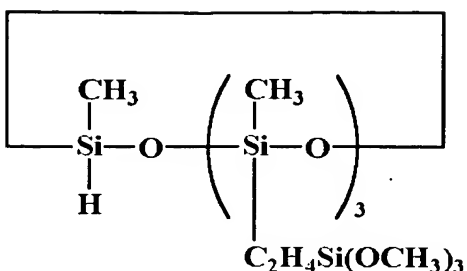
【化3】



（式中、m, nは1以上の整数である。）

【0031】

【化 4】



【0032】

このような (D) 成分の有機ケイ素化合物の内、得られる硬化物の接着性が特に優れていることから、(D) 成分の有機ケイ素化合物としては、1 分子中にケイ素原子結合アルコキシ基とケイ素原子結合アルケニル基もしくはケイ素原子結合水素原子 (SiH 基) を有する有機ケイ素化合物であることが好ましい。

【0033】

(D) 成分の配合量は、(A) 成分 100 重量部に対して 0～10 重量部の範囲内であることが好ましく、更に 0.5～10 重量部、特に 0.5～3 重量部の範囲内であることが好ましい。これは、(D) 成分の配合量が (A) 成分 100 重量部に対して 10 重量部を超えると、得られる硬化物が硬くなりすぎ、かえって接着性が低下するためである。

【0034】

なお、(D)成分がケイ素原子結合アルケニル基又はケイ素原子結合水素原子(SiH基)を有する場合、(A)、(B)成分を含む組成物中の全アルケニル基量Xに対する全SiH基量Yの比率(モル比)Y/Xは、0.7~10モル/モル、特に0.8~5モル/モル程度であることが好ましい。

【0035】

本発明の被覆保護材(シリコーン樹脂組成物)を硬化して得られるシリコーン樹脂の屈折率は、MODEL 2010 PRISM COUPLER(メトリコン社製)やゴニオメーター(MOLLERWEDEL社製)を用いれば、発光素子が発光する波長で測定することができる。しかし、シリコーン樹脂の各波長での屈折率については、Sellmeierの式に従うため、589nmでの屈折率を測定することにより、使用する波長での屈折率は計算される(Cooper P. R. 1982 Refractive index measurements of paraffin, a silicone elastomer, and an epoxy resin over the 500-1,500nm spectral range Appl. Opt. 21 3413-15)。

そのため、本発明の硬化して得られるシリコーン樹脂の屈折率は、589nm(ナトリウムのD線)での屈折率で管理することができる。本発明の硬化して得られるシリコーン樹脂の25℃、589nmでの屈折率は、1.41~1.56であることが好ましい。屈折率が1.41未満では界面で反射して発光効率が低下する。また、屈折率が1.56を超えるとシリコーン樹脂の結晶性が増加し、複屈折が増えるため、発光率がかえって低下する。好ましくは1.43~1.55である。

【0036】

本発明のシリコーン樹脂は、接着力が強いいため樹脂硬化や実装時のIRリフローによる剥離を起こすことはない。また、その硬化した樹脂は低弾性であり、デュロメータタイプAで75以下の硬さ範囲になるので、セラミックやプラスチックの筐体との熱膨張係数の違いによる応力を吸収できるため、低温側-40℃、高温側120℃の熱衝撃試験を1,000サイクル行ってもクラックが発生する

ことはない。

【0037】

本発明のシリコン樹脂は、(A)、(B)、(C)及び(D)の4成分を混合し、加熱することによって容易に製造することができる。この4成分を混合すると室温でも硬化が進行するので、作業可能時間を長くするためにアセチレンアルコール系化合物、トリアゾール類、ニトリル化合物、リン化合物などの反応抑制剤を微量添加することが好ましい。また、本発明のシリコン樹脂をに波長変更するための蛍光体や酸化チタン微粉末(TiO_2)などのような光散乱剤等を添加することもできる。

【0038】

更に、本発明の目的を逸脱しない範囲で、ヒュームドシリカや沈降性シリカなどの補強性充填材、難燃性向上剤、有機溶剤などを添加してもよい。

【0039】

なお、本発明の被覆保護材は液状であることが好ましく、25℃の粘度は10～1,000,000 mPa・s、特には100～1,000,000 mPa・s程度が好ましい。

【0040】

本発明の被覆保護材は、発光半導体を被覆保護するために使用される。この場合、発光半導体としては、発光ダイオード(LED)、有機電界発光素子(有機EL)、レーザーダイオード、LEDアレイ等を挙げることができる。発光半導体を被覆保護する態様は特に制限されるものではないが、図1, 2に示されるように、開口部を有する筐体内に配置された発光半導体を覆って筐体内に被覆保護材を充填し、これを硬化させる等の方法を採用し得る。

【0041】

なお、本発明の被覆保護材の硬化条件は、室温(25℃)で72時間から200℃で3分間と、その作業条件に合わせて任意であり、生産性と発光素子や筐体耐熱性とのバランスから適宜選定することができる。

【0042】

【実施例】

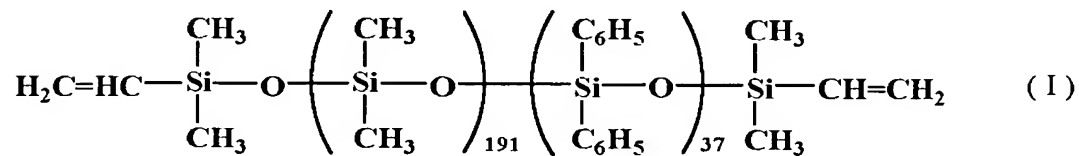
以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記例において、部は重量部を示す。まず、実施例、比較例の被覆保護材の評価方法を示す。

[評価方法]

シリコン系ダイボンド材の調製

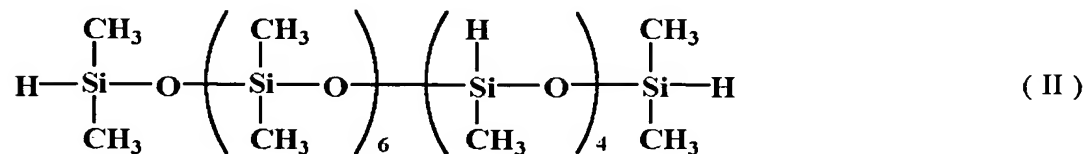
下記式 (I)

【化5】



で表される末端ビニルジメチルジフェニルポリシロキサン (粘度 3 Pa · s) 100部、下記式 (II)

【化6】



で表されるメチルハイドロジェンポリシロキサン (粘度 15 mPa · s) 2.5部、塩化白金酸 2-エチルヘキシルアルコール変性溶液 (Pt濃度 2 wt %) 0.03部、エチニルシクロヘキシルアルコール 0.05部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 7部及び平均粒径 9 μmの球状アルミナ微粉末 400部を均一混合してシリコンダイボンド材を調製した。

【0043】

発光半導体装置の作製方法

発光素子として、InGaNからなる発光層を有し、主発光ピークが 470 nmのLEDチップを用いて、図1に示すような発光半導体装置を作製した。発光素子2を一对のリード電極3, 4を有するガラス繊維強化エポキシ樹脂製筐体1にシリコン系ダイボンド材5を用い、180℃で10分間加熱して固定した。発光素子2とリード電極3, 4を金線6にて接続させた後、被覆保護材7をポッティングし、180℃で1時間硬化し、発光半導体装置を作製した。

発光半導体装置の輝度の測定方法

上記保護方法で作製した発光半導体装置に定電流を流し、輝度として電流印加後 5 秒後の受光素子の出力電流値を求め輝度を測定した（実施例 1 の発光半導体装置の輝度を 1.00 とした比較値で求めた）。

発光半導体装置の高温での通電輝度劣化の測定方法

更に、その半導体装置を 150℃ 雰囲気下において、20mA 通電を 1,000 時間行った後、室温に戻し、発光半導体装置に定電流を流し、電流印加後 5 秒後の受光素子の出力電流値を求め、高温通電前の出力電流値との比較を行い、加熱劣化時の輝度劣化を求めた（実施例 1 の発光半導体装置の初期の輝度を 1.00 とした比較値で求めた）。

耐熱衝撃性の試験方法

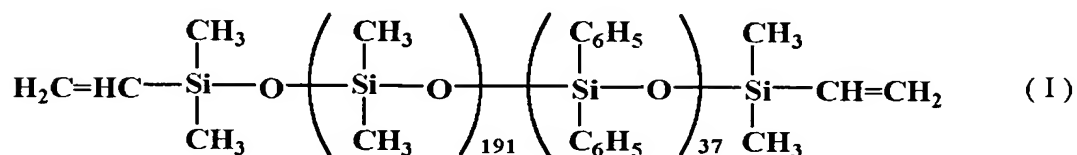
作製した発光半導体装置を、低温側 -40℃、高温側 120℃ の熱衝撃試験を 1,000 サイクル行って外観のクラックが発生した数を観察した。

【0044】

[実施例 1]

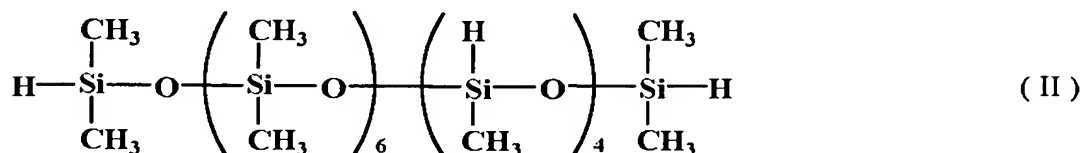
下記式 (I)

【化 7】



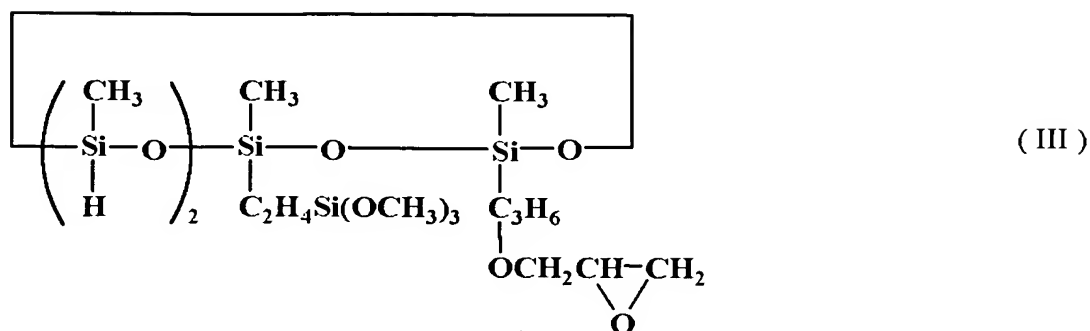
で表される末端ビニルジメチルジフェニルポリシロキサン（粘度 3 Pa·s）100 部、下記式 (II)

【化 8】



で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン（粘度 15 mPa·s）2.5 部、塩化白金酸 2-エチルヘキシルアルコール変性溶液（Pt 濃度 2 wt%）0.03 部、エチニルシクロヘキシルアルコール 0.05 部及び下記式 (III)

【化9】



で表されるアルコキシ基含有シリコン化合物2部を均一混合して、シリコン被覆保護材を調製した。

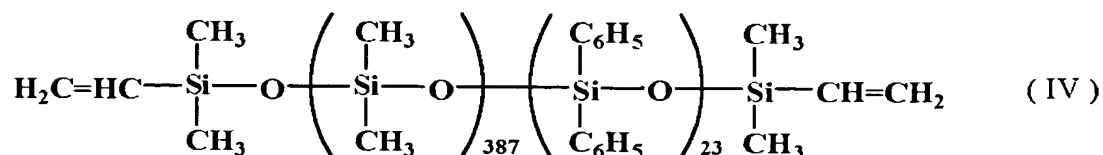
このシリコン被覆保護材硬化物の硬さはデュロメータタイプAで33、25℃、589nmでの屈折率は1.48であった。この樹脂を用いて発光半導体装置を作製した。

【0045】

[実施例2]

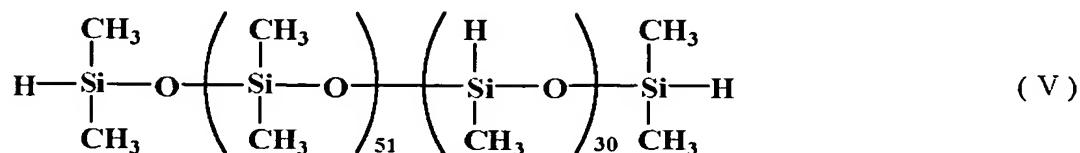
下記式(IV)

【化10】



で表される末端ビニルジメチルジフェニルポリシロキサン(粘度5Pa·s)100部、下記式(V)

【化11】



で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン(粘度90mPa·s)7.0部、塩化白金酸2-エチルヘキシルアルコール変性溶液(Pt濃度2wt%)0.03部、エチニルシクロヘキシルアルコール0.05部及び3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン3部を均一混合して、シリコン被覆保護材を調

製した。

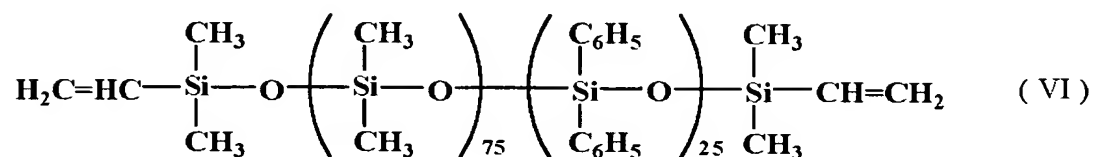
このシリコン被覆保護材硬化物の硬さはデュロメータタイプAで24、25℃、589nmでの屈折率は1.45であった。この樹脂を用いて発光半導体装置を作製した。

【0046】

[実施例3]

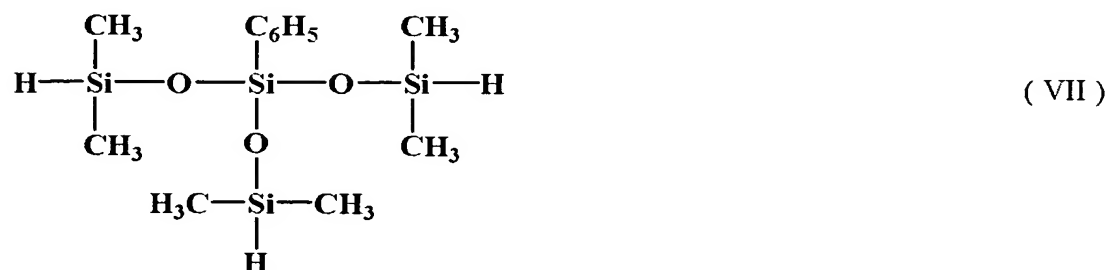
下記式(VI)

【化12】



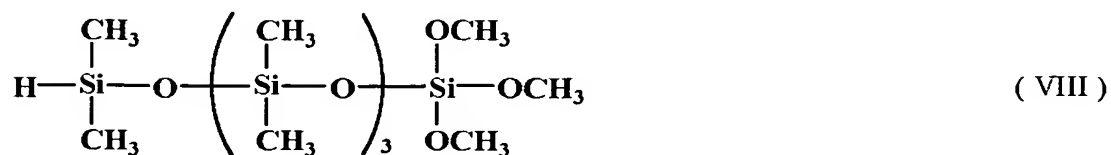
で表される末端ビニルジメチルジフェニルポリシロキサン(粘度2Pa・s)100部、下記式(VII)

【化13】



で表されるフェニルメチルヒドロジェンポリシロキサン(粘度30mPa・s)4.1部、塩化白金酸2-エチルヘキシルアルコール変性溶液(Pt濃度2wt%)0.03部、エチニルシクロヘキシルアルコール0.05部及び下記式(VIII)

【化14】



で表されるアルコキシ基含有シリコン化合物2部を均一混合して、シリコン被覆保護材を調製した。

このシリコン被覆保護材硬化物の硬さはデュロメータタイプAで62、25℃、589nmでの屈折率は1.53であった。この樹脂を用いて発光半導体装置を作製した。

【0047】

[比較例1]

有機溶媒（キシレン）中にビスフェノールA型エポキシ樹脂（EP827、油化シェルエポキシ社製）100部と分子量1,680のアミノ基を2つ持つポリジメチルシロキサン20部とを配合し、150℃で熱処理した後、上記有機溶媒を揮散除去することにより、変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂を作製した。この変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂120部、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸100部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.4部を配合し、均一混合してエポキシ被覆保護材を調製した。

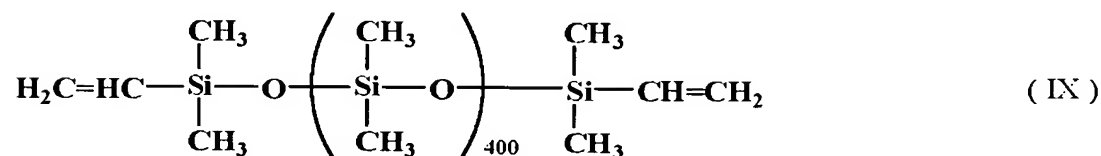
このエポキシ被覆保護材硬化物の硬さはデュロメータタイプAで92、25℃、589nmでの屈折率は1.56であった。この樹脂を用いて発光半導体装置を作製した。

【0048】

[比較例2]

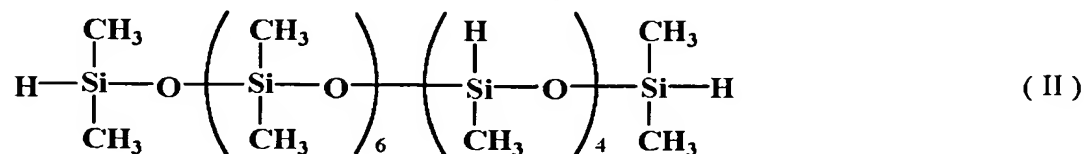
下記式（IX）

【化15】



で表される末端ビニルジメチルポリシロキサン（粘度3Pa・s）100部、下記式（II）

【化16】



で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン（粘度15mPa・s）2.0

部、塩化白金酸 2-エチルヘキシルアルコール変性溶液 (Pt 濃度 2 wt %) 0.03 部及びエチニルシクロヘキシルアルコール 0.05 部を均一混合して、シリコン被覆保護材を調製した。

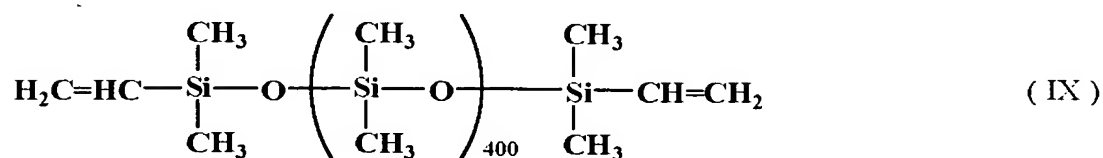
このシリコン被覆保護材硬化物の硬さはデュロメータタイプ A で 58、25℃、589 nm での屈折率は 1.40 であった。この樹脂を用いて発光半導体装置を作製した。

【0049】

[比較例 3]

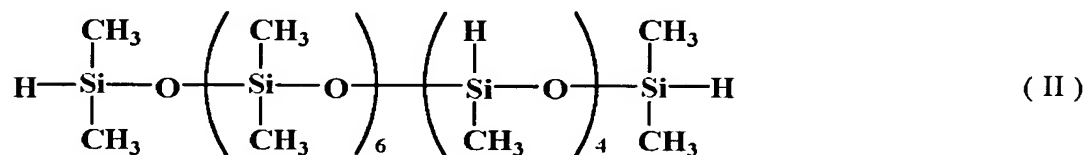
SiO₂ 単位 50 mol %、(CH₃)₃SiO_{0.5} 単位 42.5 mol % 及び V i (CH₃)₂SiO_{0.5} 単位 (V i はビニル基を表す) 7.5 mol % からなるレジン構造のビニルメチルポリシロキサン 50 部、下記式 (IX)

【化 17】



で表される末端ビニルジメチルポリシロキサン (粘度 3 Pa · s) 50 部、下記式 (II)

【化 18】



で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン (粘度 15 mPa · s) 4.0 部、塩化白金酸 2-エチルヘキシルアルコール変性溶液 (Pt 濃度 2 wt %) 0.03 部及びエチニルシクロヘキシルアルコール 0.05 部を均一混合して、シリコン被覆保護材を調製した。

このシリコン被覆保護材硬化物の硬さはデュロメータタイプ A で 80、25℃、589 nm での屈折率は 1.41 であった。この樹脂を用いて発光半導体装置を作製した。

【0050】

上記実施例、比較例の被覆保護材の評価結果を表1に示す。

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
樹脂の硬さ	33	24	62	92	58	80
樹脂の屈折率	1.48	1.45	1.53	1.56	1.40	1.41
輝度*	1.00	1.00	1.06	1.10	0.65	0.70
通電輝度劣化*	0.99	0.98	1.02	0.12	0.65	0.68
耐熱衝撃試験 (クラック発生率)	0/50	0/50	1/50	50/50	剥離 30/50	剥離 50/50

*実施例1の発光半導体装置の初期の輝度を1.00とした比較値で表す。

【0051】

【発明の効果】

本発明の発光半導体被覆保護材で被覆保護された発光半導体装置は、耐熱試験による変色も少なく、発光効率も高いため長寿命で省エネルギーに優れる発光半導体装置を提供することが可能となり、産業上のメリットは多大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

表面実装型半導体発光装置の一例（発光素子が絶縁性の筐体上にダイボンドされたもの）を示す発光ダイオードの断面図である。

【図2】

表面実装型半導体発光装置の他の例（発光素子が筐体に挿入されたリード電極上にダイボンドされたもの）を示す発光ダイオードの断面図である。

【図3】

砲弾型半導体発光装置を示す発光ダイオードの断面図である。

【符号の説明】

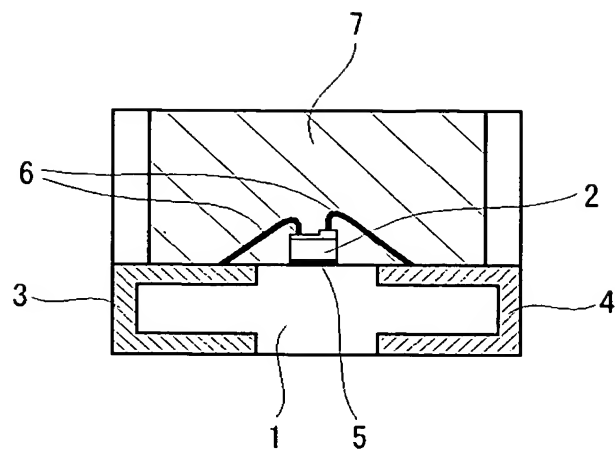
- 1 筐体
- 2 発光素子
- 3, 4 リード電極

- 5 ダイボンド材
- 6 金線
- 7 被覆保護材

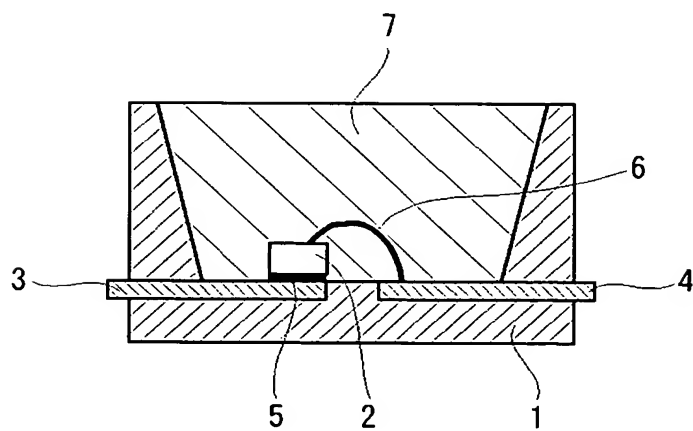
【書類名】

図面

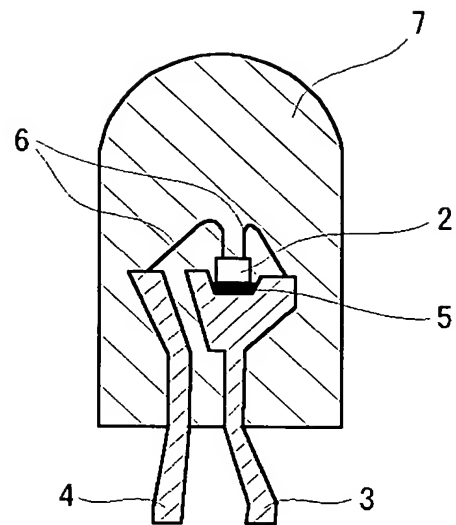
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 (A) 分子鎖末端にビニル基を有するオルガノポリシロキサン

100重量部、

(B) オルガノハイドロジェンポリシロキサン

(C) 白金族金属系触媒

白金族金属として (A) 成分と (B) 成分との合計重量の 1～1,000ppm、

(D) ケイ素原子結合アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物

0～10重量部

を含有してなり、25℃、589nm（ナトリウムのD線）での屈折率が1.41～1.56であることを特徴とする発光半導体被覆保護材。

【効果】 本発明の発光半導体被覆保護材で被覆保護された発光半導体装置は、耐熱試験による変色も少なく、発光効率も高いため長寿命で省エネルギーに優れた発光半導体装置を提供することが可能となり、産業上のメリットは多大である。

【選択図】 なし

特願 2003-066304

出願人履歴情報

識別番号

[000002060]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

氏 名

信越化学工業株式会社

2. 変更年月日

2003年 4月11日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住 所

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

氏 名

信越化学工業株式会社